

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20620061152052

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微生物吸附剂的制备及其烟道气脱硫的应用研究

The Study on the Preparation of Biosorbents and Their Application for Flue Gas Desulfurization Process

宋 浩

指导老师姓名: 贾立山 副教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩日期: 2009 年 5 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2009 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要	I
英文摘要	II
第一章 绪论	1
1.1 SO ₂ 污染和治理情况简介	1
1.2 烟气脱硫技术及发展现状	2
1.2.1 湿法石灰石脱硫技术	3
1.2.2 半干法脱硫技术	4
1.2.3 干法脱硫技术	4
1.3 吸附法烟气脱硫研究现状	5
1.4 生物吸附技术及发展现状	7
1.4.1 生物吸附概况	7
1.4.2 生物吸附机理	8
1.4.3 固定化技术	9
1.5 本课题研究的目的是、意义以及研究内容	10
第二章 实验部分	12
2.1 实验原料与设备装置	12
2.1.1 实验气体	12
2.1.2 化学试剂	12
2.1.3 所用仪器	13
2.2 吸附剂的制备	13
2.2.1 地衣芽孢杆菌的制备	13
2.2.2 吸附剂的制备	14
2.3 吸附剂的吸附与脱附性能的评价	15
2.3.1 吸附性能评价	15
2.3.2 再生性能评价	19

2.3.3 实验步骤	19
2.4 吸附剂表征实验	19
第三章 R08 菌粉对 SO₂ 吸附性能的研究	21
3.1 烟气组分对吸附性能的影响	21
3.1.1 SO ₂ 浓度的影响	21
3.1.2 水蒸气含量的影响	22
3.1.3 氧气含量的影响	24
3.2 吸附温度的影响	25
3.3 空速的影响	27
3.4 吸附剂装填量的影响	28
3.5 R08 的再生性能	29
3.6 本章小结	30
第四章 SO₂ 在 R08 上的吸附机理及吸附动力学	31
4.1 吸附机理的研究	31
4.1.1 化学修饰及其吸附性能实验	31
4.1.2 XPS 分析	32
4.1.3 FTIR 分析	34
4.1.4 吸附机理的研究	37
4.2 吸附动力学与吸附等温线	38
4.2.1 吸附速率方程	38
4.2.2 吸附等温线	41
4.2.2.1 吸附等温线模型	41
4.2.2.2 等温吸附方程的确定	42
4.3 本章小结	44
第五章 R08 固定化及其对 SO₂ 的吸附性能研究	46
5.1 R08 菌液的固定化及其吸附性能的影响	46
5.1.1 R08 菌液的 FTIR 表征	46

5.1.2 R08 负载量的影响.....	47
5.1.2.1 R08 负载量对吸附性能及其孔结构的影响.....	47
5.1.2.2 FTIR 表征结果.....	49
5.1.2.3 XPS 表征结果.....	51
5.1.3 烟气组分对吸附性能的影响.....	52
5.1.3.1 SO ₂ 浓度的影响.....	52
5.1.3.2 H ₂ O 含量的影响.....	53
5.1.3.3 O ₂ 含量的影响.....	54
5.1.4 吸附温度的影响.....	56
5.1.5 空速的影响.....	57
5.1.6 吸附剂的再生性能.....	58
5.1.7 等温吸附方程的确定.....	59
5.2 铜离子修饰后对菌粉的固定化及其吸附性能的影响.....	61
5.2.1 吸附剂表征.....	61
5.2.2 R08 负载量对吸附性能和脱附性能的影响.....	63
5.2.3 温度的影响.....	64
5.2.4 再生性能.....	65
5.2.5 XPS 表征.....	66
5.2.6 FTIR 表征.....	68
5.3 本章小结.....	71
参考文献.....	72
附录.....	80
致谢.....	81

CONTENTS

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction of SO₂ pollution and control of SO₂.....	1
1.2 Development of flue gas desulfurization(FGD) technology	2
1.2.1 Wet FGD technology	3
1.2.2 Semi-dry FGD technology	4
1.2.3 Dry FGD technology.....	4
1.3 FGD actuality of adsorption method	5
1.4 Development of biosorption technology	7
1.4.1 General situation of biosorption.....	7
1.4.2 The mechanism of biosorption	8
1.4.3 Immobilization technology	9
1.5 The objectives and plans of this thesis	10
Chapter 2 Experiment	12
2.1 Raw materials and equipments	12
2.1.1 Raw materials.....	12
2.1.2 Reagents.....	12
2.1.3 Equipments	13
2.2 Preparation of the adsorbents	13
2.2.1 Preparation of Bacillus licheniformis	13
2.2.2 Preparation of the adsorbents.....	14
2.3 Adsorption and desorption activity evaluation of adsorbents	15
2.3.1 Evaluation of adsorption property	15
2.3.2 Evaluation of desorption property	19

2.3.3 Experimental process	19
2.4 Characterization of adsorbents	19
Chapter 3 Study of desulfurization ability by R08 biomass	21
3.1 Influence of flue gas composition on adsorption ability.....	21
3.1.1 Influence of SO ₂ concentration	21
3.1.2 Influence of water vapor concentration	22
3.1.3 Influence of O ₂ concentration	24
3.2 Influence of adsorption temperature	25
3.3 Influence of GHSV.....	27
3.4 Influence of amount of adsorbent	28
3.5 Regeneration of R08 biomass	29
3.6 Summary	30
Chapter 4 The mechanism of SO₂ adsorption by R08 biomass and adsorption kinetics.....	31
4.1 Study of the adsorption mechanism.....	31
4.1.1 Chemical modification and desulfurization experiment	31
4.1.2 Analysis of XPS	32
4.1.3 Analysis of FTIR.....	34
4.1.4 Discuss of the adsorption mechanism.....	37
4.2 Adsorption kinetics and adsorption isotherm.....	38
4.2.1 Adsorption velocity equation.....	38
4.2.2 Adsorption isotherm.....	41
4.2.2.1 Adsorption isothermal model.....	41
4.2.2.2 Adsorption isothermal equation.....	42
4.3 Summary	44
Chapter 5 Immobilization of R08 biomass and study of its desulfurization ability.....	46

5.1 Immobilization of R08 solution and its desulfurization ability	46
5.1.1 FTIR characterization of R08 solution	46
5.1.2 Influence of R08 solution loading.....	47
5.1.2.1 Adsorption ability and pore structure	47
5.1.2.2 FTIR characterization	49
5.1.2.3 XPS characterization.....	51
5.1.3 Influence of flue gas composition on adsorption ability.....	52
5.1.3.1 Influence of SO ₂ concentration	52
5.1.3.2 Influence of H ₂ O concentration	53
5.1.3.3 Influence of O ₂ concentration	54
5.1.4 Influence of adsorption temperature	56
5.1.5 Influence of GHSV	57
5.1.6 Regeneration of the adsorbent	58
5.1.7 Adsorption isothermal equation.....	59
5.2 Immobilization of R08 biomass modified by cupric ions and its desulfurization ability	61
5.2.1 Characterization of the adsorbent	61
5.2.2 Influence of R08 biomass loading	63
5.2.3 Influence of adsorption temperature	64
5.2.4 Regeneration ability	65
5.2.5 XPS characterization.....	66
5.2.6 FTIR characterization	68
5.3 Summary	71
Reference	72
Appendix	80
Acknowledgments	81

摘要

本研究课题针对二氧化硫对大气环境的污染问题,首次将微生物吸附法引入到烟气脱硫当中。采用地衣芽孢杆菌 R08 作为吸附剂,研究了吸附剂的脱硫性能和再生性能,探讨了 R08 吸附二氧化硫的吸附机理,并提出了吸附动力学模型和等温吸附方程。此外,通过化学修饰和固定化制备了两种微生物吸附剂并对其脱硫性能进行了研究。主要研究结果如下:

1. 考查了不同吸附条件对 R08 吸附 SO_2 的影响。实验表明,在吸附温度 50°C , SO_2 浓度为 1.675%, H_2O 含量为 20%, 空速为 2500 h^{-1} 的条件下, R08 的穿透时间为 30 min, 饱和吸附量可达 76.6 mg/g 。吸附剂有较好的再生性能, 吸附剂经多次再生后吸附量仍保持稳定, 可以连续再生利用。

2. 通过化学修饰、FTIR 和 XPS 表征对吸附机理进行了研究。研究表明干态下 R08 对 SO_2 吸附主要为物理吸附, 当水蒸气存在时, 吸附包括物理吸附和化学吸附。 SO_2 吸附在 R08 细胞壁表面可形成三种物种, 分别为物理吸附和弱化学吸附 SO_2 、亚硫酸盐以及被还原成的硫化物。其中物理吸附和弱化学吸附的 SO_2 可通过加热和抽真空脱附使吸附剂得到再生。R08 对 SO_2 的吸附等温方程符合 Freundlich 模型。

3. 通过将菌液固定在氧化铝上制备了 R08/ Al_2O_3 吸附剂并对其吸附 SO_2 的性能进行了研究。研究表明在吸附温度 50°C , SO_2 浓度为 1.041%, H_2O 含量为 20%, 空速为 5000 h^{-1} 的条件下, 饱和吸附量可达 50.1 mg/g , 相当于 154.6 mg/g 菌粉。吸附剂有较好的再生性能, 经多次再生后, 吸附剂的吸附性能保持稳定, 吸附量保持在 105 mg/g 菌粉。R08/ Al_2O_3 对 SO_2 的吸附等温方程符合 Freundlich 模型。

4. 通过用铜离子修饰 R08 菌粉并将其固定在氧化铝上制备了 bio-Cu 吸附剂。FTIR 和 XPS 研究表明铜离子被菌粉还原成亚铜离子并络合在菌粉表面, 而亚铜离子也可通过 π 络合吸附 SO_2 , 这有利于吸附剂对 SO_2 的弱吸附和吸附剂的再生, 而且 R08 可以保护 Cu^+ 在 H_2O 和 O_2 的气氛下不被氧化, 从而使吸附剂保持稳定。

关键词: 地衣芽孢杆菌; 二氧化硫; 微生物吸附; 固定化

Abstract

SO₂ emission from the combustion of fossil fuels is a major air pollutant and it has resulted in national and regional initiatives to reduce its emissions. Biosorption was introduced into flue gas desulfurization(FGD) process for the first time. R08 biomass(*Bacillus licheniformis*) is used to remove sulfur dioxide in simulated flue gas atmosphere. In this paper, the adsorption and desorption properties of the R08 biomass were discussed, furthermore the mechanisms between R08 and SO₂ were studied and kinetic model and isothermal adsorption equation were presented. Then two immobilized biosorbents were prepared and its desulfurization abilities were studied. The results are as follows:

1. The effect of different adsorption conditions on removal of SO₂ was investigated. The results showed that under the adsorption conditions of inlet concentration of SO₂ 1.675%, H₂O 20%, GHSV 2500 h⁻¹, temperature 50°C, the breakthrough time and adsorption capacity of R08 biomass were 30 min and 76.6 mg/g respectively. The biomass adsorbent has a good regeneration ability, the adsorption capacity of R08 biomass still keeps stable after several adsorption-desorption cycles and it can be reused for many times.

2. The adsorption mechanisms were studied by FTIR and XPS characterization. The results showed that only physical adsorption happened on the surface of R08 biomass in absent of H₂O, however both physical adsorption and chemical adsorption happened in the present of H₂O and three sulfur species are formed in adsorption process, (1) some SO₂ are weakly and physically adsorbed on the biomass, (2) some SO₂ react with amido functional groups forming sulfite specie, (3) some SO₂ are reduced into S²⁻ by reducing group of the biomass. The weakly and physically adsorbed SO₂ on the surface of the biomass can be easily desorbed by vacuum or increasing temperature. The isothermal adsorption process can be described by Freundlich Model.

3. The R08/ Al_2O_3 adsorbents were prepared by immobilizing R08 solution on alumina and its desulfurization property was studied. The results showed that under the adsorption conditions of inlet concentration of SO_2 1.041%, H_2O 20%, temperature 50°C , GHSV 5000 h^{-1} , biomass loading 32.4%, the adsorption capacity was 50.1 mg/g adsorbent, equal to 154.6 mg/g biomass. The adsorbent has a good regeneration ability, the adsorption capacity keeps stable and reach to 105 mg/g biomass after several regeneration cycles. The isothermal adsorption equation can be described by Freundlich Model.

4. The bio-Cu adsorbent was prepared by immobilizing chemically modified R08 biomass with Cu^{2+} on alumina. FTIR and XPS results indicated that Cu^{2+} can be reduced into Cu^+ by functional groups of biomass. Cu^+ can also adsorb SO_2 via π complexation which is favorable to weak SO_2 adsorption and regeneration of adsorbent. Furthermore, R08 can prevent Cu^+ to be oxidized in the present of H_2O and O_2 atmosphere which can keep the adsorbent stable.

Keywords: *Bacillus licheniformis*; sulfur dioxide; biosorption; immobilization

第一章 绪论

SO₂是大气污染中主要的污染物之一，在所有污染物里排放量最多，危害也最大。随着现代社会的前进和发展，环保意识逐渐加强，对SO₂污染的控制已经成为关系到国计民生的头等大事。烟气脱硫技术是SO₂污染控制技术中一种最主要的手段。在本课题中采用的生物吸附法烟气脱硫技术，则是一种新的烟气脱硫技术，具有十分广阔的研究空间和发展前景。

1.1 SO₂污染和治理情况简介

二氧化硫的主要来源是化石燃料的燃烧，我国的能源结构中约有70%的煤^[1]。随着我国经济的快速发展，煤炭消耗量不断增加，二氧化硫排放量也日趋增多。据统计，我国人为排入大气SO₂的总量在1995年已达2370万吨，居世界首位。随着燃煤量的不断增加，SO₂排放量也将继续攀升，若不采取有效的削减措施，到2020年我国的SO₂排放量将达到3500万吨^[1]。

表 1.1 全国近几年二氧化硫排放量^[2]

Table 1.1 The emission of SO₂ in china over the recent years

年度	二氧化硫（万吨）		
	合计	工业	生活
2002	1926.6	1562	365
2003	2158.7	1791.4	367
2004	2254.9	1891.4	364
2005	2549.3	2168.4	381
2006	2588.8	2237.6	351.2
2007	2294.4	—	—

SO₂对人体的危害包括两个方面：第一是SO₂气体本身的毒性作用，这种气体能刺激呼吸道，引起支气管痉挛，可能造成呕吐、呼吸困难、面部青紫和意识障碍，引起呼吸道疾患或哮喘。第二是酸中毒现象，当空气湿度升高时，潮湿的

粘膜表面吸收 SO_2 形成亚硫酸 H_2SO_3 和硫酸 H_2SO_4 ，会破坏糖类和蛋白质的代谢，抑制大脑、肝、脾、肌肉的氧化过程，抑制氨基酸的氧化脱氨基作用和丙酮酸的氧化作用，降低维生素B1和C的含量，并能刺激造血器官，引起内分泌器官及骨组织的改变，破坏生殖功能。在空气中的浓度为 0.02 mg/L 时，即能对机体产生危害，浓度超过 0.3 mg/L 的时候，可能会引起死亡^[3]。

SO_2 对环境的危害主要表现在酸雨的形成，在大气中， SO_2 可存在5天左右，通过催化氧化或光化学氧化两种途径转变为 SO_3 ，再与水结合形成 H_2SO_4 ，再通过干沉降或湿沉降两种过程回到地面，对动植物和一些材料造成破坏，也会危害人体的健康。在我国，由 SO_2 排放所导致的酸雨污染危害面积达国土面积的30%，给国家带来直接经济损失上千亿元^[4,5]。

为了遏制酸雨和 SO_2 污染的发展趋势，政府已把酸雨和 SO_2 污染防治工作纳入国民经济和社会发展规划当中，根据燃料的周期进行全过程控制。其中包括调整能源结构、优化能源质量、提高能源利用效率、重点治理火电厂的 SO_2 污染、研究开发治理技术和设备、实施排污许可证制度、进行排污交易试点等多个方面。由于可持续性战略目标的提出，国家对环保工作的力度日益加强，近年来，国家对工业炉窑、火电厂、炼焦炉、水泥厂等行业都制定了各自的污染控制标准。根据《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)，现有的生产和使用含硫化化合物的企业 SO_2 排放量分别要控制在 1200 mg/m^3 和 700 mg/m^3 ，而1997年以后的新建企业分别控制在 960 mg/m^3 和 550 mg/m^3 以下^[6]。

1.2 烟气脱硫技术及发展现状

燃料中的硫分可以从三个环节进行脱除：（1）燃烧前脱硫^[7]：包括洗煤、气化、液化等工艺。（2）燃烧中脱硫^[8]：包括工业型煤固硫，炉内喷钙脱硫、利用添加剂脱硫等。（3）燃烧后脱硫^[9]：即烟气脱硫，由于燃烧后脱硫的适用性好，不用过多地改造原有工业系统，从技术、成本的综合考虑，截止到目前为止，烟气脱硫法是世界上唯一大规模商业化的脱硫技术。

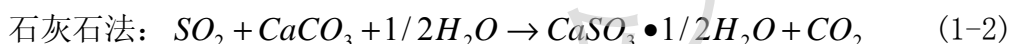
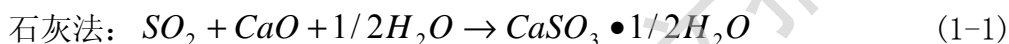
各国研究的烟气脱硫方法已有100多种，但目前真正应用于工业化的只有十几种。根据脱硫后产物的含水量大小可分为湿法、半干法和干法，下面对国内外烟气脱硫技术的研究与应用现状作一综述：

1.2.1 湿法石灰石脱硫技术

湿法烟气脱硫技术^[9,10]已有几十年的商业应用历史，具有脱硫效率高、适应范围广、钙硫比低、技术成熟、工艺简单等优点，成为当今占主导地位的烟气脱硫方法。但另一方面，湿法烟气脱硫技术具有基建投资大（约占电厂总投资的1/5）、运行费用高（约占电厂总运行费用的8-18%）、动力消耗和耗水量大、占地面积大、生成的副产物因受使用的限制易造成二次污染等缺点。

石灰石/石灰-石膏法：

该工艺以石灰或石灰石浆液与烟气中SO₂反应，脱硫产物亚硫酸钙可直接抛弃，也可用空气氧化为石膏回收或抛弃。发生的主要反应如下：



反应后的料液鼓入空气，将CaSO₃氧化为CaSO₄，生成副产物石膏。

该技术最早由美国Eschellman在1909年提出，1931年英国Battersea电站建成了第一套脱硫系统^[11]，从60年代起日本，前苏联，西德等国相继建成该法的大型工业装置，到1971年美国的田纳西州正式将其推向商业化应用。该工艺具有过程简单、原料来源丰富成本低廉、运行可靠、钙利用率高(>90%)和脱硫效率高(>90%)等优点，在现有工业脱硫装置中占到85%。但该方法需消耗大量吸收剂及生成大量副产物，且易造成设备的积垢、堵塞、腐蚀与磨损。

为克服以上传统工艺的某些缺点，对其进行了许多改进^[12-14]。西德SHU公司在吸收剂浆液中添加少量甲酸(HCOOH)，控制其pH值，使吸收剂的溶解性增加几个数量级，吸收中间产物为水溶性亚硫酸氢钙(Ca(HSO₃)₂)，既避免了硫酸钙过饱和析出，又增加了对SO₂的吸收能力。经改进后的技术具有吸收剂利用率高(100%)、对负荷的波动适应性强、可在低液气比下操作、在保证脱硫率90%时可比传统工艺节水20~25%以及脱硫废渣易于沉淀与过滤等优点。美国R-C和西德Bischoff二公司将吸收塔内部分为两个区域(低pH值区和高pH值区)，可在不使用有机酸缓冲剂的情况下提高吸收剂的利用率。日本神户钢厂在消石灰中添加30%CaCl₂作为吸收剂(CAL法)，使石灰的溶解度增加6倍，大大提高了对SO₂的吸收能力，同时CaSO₄在CAL溶液中的溶解度仅为水中的1%，消除了CaSO₄的过饱

和现象，防止了结垢的发生。吸收液中添加乙二酸缓冲剂，亦可提高对 SO_2 的脱除率。将 MgO 添加到石灰浆液中，吸收过程生成 MgSO_3 ，其溶解度为 CaSO_3 的630倍，避免了结垢和堵塞。

除以上技术外，已开发的其他湿法技术还有许多，如氢氧化镁(氧化镁)法、氢氧化钠法、亚硫酸钠法(Wellman-Lord)、氨法、海水法和锰离子催化氧化法等^[14-19]，由于种种原因都无法与石灰/石灰石法竞争，工业占有率均较低。

湿法脱硫可供选择的技术较多，实际可根据吸收剂的来源以及副产物的销路等具体选用。

1.2.2 半干法脱硫技术

半干法脱硫反应在气、液、固三相中进行，随着反应的进行固硫产物被干燥，变成粉末状^[20]。典型工艺为喷雾干燥法，雾化的石灰浆液在喷雾干燥塔中与热烟气接触、反应生成副产物硫酸钙，其中的水分被热烟气蒸发，最终成为干粉状，同飞灰一起被除尘器收集。该法于20世纪70年代初至中期开发成功，并且于1980年在美国北方电网的河滨电站投入运行，此后该技术在美国和欧洲的燃煤电站实现了商业化。喷雾干燥法脱硫的特点^[21]是初期投资和运行费用都不高，而且运行可靠，脱硫效率也较高，可以脱除70%~95%的二氧化硫。

循环流化床烟气脱硫技术(CFBFGD)也是一种半干法烟气脱硫方式，与循环流化床脱硫技术有所不同，CFBFGD不是通过在循环流化床中加入固硫剂脱硫，而是在循环流化床烟道末端连接一套脱硫装置^[22]。一般石灰被制成浆状喷入反应器当中，或者通过喷入的水雾活化，然后一边硫化、一边干燥，在反应器出口连接了除尘器，将未反应完全的石灰分离，重新参与反应。CFBFGD的最大特点^[21]是既有湿法脱硫的高效性，又有干法脱硫的廉价性，同时由于脱硫剂循环利用，脱硫剂的利用率大大提高。清华大学独立开发的干式循环流化床烟气脱硫技术就是这样一种有效的烟气脱硫技术，当燃煤含硫量为2%，Ca/S为1:1时，脱硫率可达85%以上，增加Ca/S还可使脱硫率达到90%以上。

1.2.3 干法脱硫技术

干法脱硫^[23]反应在无液相介入的干燥状态下进行，反应产物亦为干粉状，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库